

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-090235

(43)Date of publication of application : 06.04.1999

(51)Int.Cl.

B01J 29/068

B01D 53/94

(21)Application number : 09-270393

(71)Applicant : NE CHEMCAT CORP.

(22)Date of filing : 18.09.1997

(72)Inventor : KATO KATSUAKI
WATANABE TAKESHI**(54) CATALYST FOR PURIFYING EXHAUST GAS FROM DIESEL ENGINE AND PURIFICATION METHOD****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To display a high activity even at a low temperature for NO_x removal and maintain the high activity even after the endurable use at a high temperature by making a composition of a chemical compound containing at least, one kind of element such as boron, potassium or tin, and platinum and a fire-resistant inorganic oxide containing zeolite.

SOLUTION: This catalyst for purifying an exhaust gas comprises (a), (b) and (c). (a) is a chemical compound containing at least, one kind of element such as boron, potassium or tin. This chemical compound is preferably boron oxide, potassium sulfate, potassium pyrophosphate or tin oxide. (b) is platinum alone but may carry rhodium beside platinum. (c) is the carrier of the catalyst which can be made of zeolite alone and also can be made of a mixture of zeolite and a fire-resistant inorganic oxide other than zeolite. The fire-resistant inorganic oxide to be used is preferably active alumina, titania or zirconia.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

17.02.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-90235

(43)公開日 平成11年(1999) 4月6日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

B 0 1 J 29/068

Z A B

B 0 1 J 29/068

Z A B A

B 0 1 D 53/94

B 0 1 D 53/36

1 0 2 B

1 0 2 D

審査請求 未請求 請求項の数9 F D (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平9-270393

(22)出願日 平成9年(1997) 9月18日

(71)出願人 000228198

エヌ・イーケムキャット株式会社

東京都港区浜松町2丁目4番1号

(72)発明者 加藤 克昭

静岡県沼津市杉崎町12-40 シティラック

沼津108号

(72)発明者 渡邊 武

静岡県富士市大淵2235-149

(74)代理人 弁理士 佐伯 憲生

(54)【発明の名称】 ディーゼルエンジン排ガス浄化用触媒及び浄化方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 ディーゼルエンジン排ガス中の微粒子物質、炭化水素、一酸化炭素を除去するとともに、NO_x除去に対して低温で高い活性を有し、高温耐久後においても高い活性を維持する触媒を提供する。

【解決手段】 本発明は、(a)ホウ素、カリウム、又は錫の少なくとも1種の元素を含有してなる化合物の少なくとも1種、(b)白金、(c)少なくともゼオライトを含有する耐火性無機酸化物からなるディーゼルエンジン排ガス浄化用触媒、及び、当該触媒を用いるディーゼルエンジンの排ガスの浄化方法に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) ホウ素、カリウム、又は錫の少なくとも 1 種の元素を含有してなる化合物の少なくとも 1 種、(b) 白金、(c) 少なくともゼオライトを含有する耐火性無機酸化物からなるディーゼルエンジン排ガス浄化用触媒。

【請求項 2】 (a) ホウ素、カリウム、又は錫の少なくとも 1 種の元素を含有してなる化合物の少なくとも 1 種が、酸化ホウ素、硫酸カリウム、ピロリン酸カリウム又は酸化錫のいずれか 1 種である請求項 1 に記載のディーゼルエンジン排ガス浄化用触媒。

【請求項 3】 (b) 白金が、白金の他にさらにロジウムを含有していることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のディーゼルエンジン排ガス浄化用触媒。

【請求項 4】 (c) 少なくともゼオライトを含有する耐火性無機酸化物が、ゼオライトの他にさらに、活性アルミナ、チタニアおよび／またはジルコニアの少なくとも 1 種を含有していることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のディーゼルエンジン排ガス浄化用触媒。

【請求項 5】 耐火性無機酸化物が、ゼオライト及び活性アルミナである請求項 4 に記載のディーゼルエンジン排ガス浄化用触媒。

【請求項 6】 (a) 成分のホウ素、カリウム、又は錫の少なくとも 1 種の元素を含有してなる化合物の少なくとも 1 種の重量が、完成触媒 1 リットル当り、0. 1～4 0 g である請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のディーゼルエンジン排ガス浄化用触媒。

【請求項 7】 (b) 成分の白金の重量が、完成触媒 1 リットル当り、0. 0 1～5. 0 g であり、さらにロジウムを含有する場合にはロジウムの重量が完成触媒 1 リットル当り、0. 0 1～2. 0 g である請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載のディーゼルエンジン排ガス浄化用触媒。

【請求項 8】 耐火性材料からなる支持体に、請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載のディーゼルエンジン排ガス浄化用触媒が担持されていることを特徴とするディーゼルエンジン排ガス浄化用触媒。

【請求項 9】 請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載のディーゼルエンジン排ガス浄化用触媒を用いることを特徴とするディーゼルエンジンの排ガスの浄化方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】本発明はディーゼルエンジン排ガス浄化用触媒に関する。さらに詳しくは、本発明は、ディーゼルエンジン排ガス中の有害物質を除去する触媒であって、特に低温において窒素酸化物 (NO_x) 除去に対して高い活性を有するとともに、高温耐久後においても高い活性を維持する触媒に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】ディーゼルエンジンの排ガスには、人体に有害な窒素酸化物 (NO_x)、炭化水素 (HC)、一酸化炭素 (CO)、微粒子物質等の環境保全のために有害な物質が含まれている。特に、NO_x は光化学スモッグや酸性雨の原因となるため、NO_x の排出を防止することが環境保全の点から緊急に求められている。これらの有害な物質を除去するために、排ガスを触媒と接触させて有害物質を分解し、排ガスを浄化することが行われている。近年、提案されている触媒は、HC、CO、微粒子物質等についてはかなり高い除去性能を有しているが、ディーゼルエンジンの排ガスは酸素過剰雰囲気であり、NO_x の除去については実用化の域に至っていない。

【0 0 0 3】このような酸素過剰雰囲気中の NO_x を除去するための触媒として、銅をアルミナ、シリカ、ゼオライト等の多孔質担体に担持した触媒 (特開昭 6 3 - 1 0 0 9 1 9 号)、貴金属でイオン交換されたゼオライト触媒 (特開平 1 - 1 3 5 5 4 1 号)、酸化チタン及び酸化ジルコンよりなる担体に銅や貴金属を担持した触媒

(特開平 3 - 2 2 1 1 4 4 号) 等が提案されている。また、本出願人は、先に、金属炭化物および金属窒化物から選ばれる少なくとも 1 種からなる担体にイリジウムを担持した触媒 (特開平 6 - 3 1 1 7 3 号) およびイリジウムとアルカリ土類金属とを担持した触媒 (特開平 7 - 3 1 8 8 4 号) が、過剰酸素雰囲気下でも NO_x に対する炭化水素による選択還元性を高めることを見出してきた。

【0 0 0 4】一方、近年、ディーゼル車は、燃料直接噴射エンジンにターボインタークーラーを組み合わせる傾向にあり、これにより燃費が改善されるとともに排ガス温度が低温側に移行する。従って、触媒は低温において高い活性を有することが要求されるようになってきた。また、高負荷運転中、排ガス温度は 6 0 0℃以上になるため、このような高温の排ガスに晒された後であっても活性を維持する触媒が要求されるようになってきた。

【0 0 0 5】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記した従来の各触媒、例えば、銅をアルミナ、シリカ、ゼオライト等の多孔質担体に担持した触媒や貴金属でイオン交換されたゼオライト触媒には、6 5 0～7 0 0℃の高温では排ガスに含まれている水蒸気のために数時間で不可逆的な失活が起こり、実用に耐えないという問題があり、また、酸化チタン及び酸化ジルコンよりなる担体に銅や貴金属を担持した触媒も、貴金属の強い酸化触媒活性のために NO_x の還元剤となる炭化水素が、過剰に存在する酸素と優先的に反応し、NO_x 還元反応を高められないという問題があった。さらに、金属炭化物および金属窒化物から選ばれる少なくとも 1 種からなる担体にイリジウムを担持した触媒やイリジウムとアルカリ土類金属とを担持した触媒は、高い酸素濃度の排ガス中で高

温に晒されると活性が低下するという問題があり、必ずしも十分ではなかった。

【0006】本発明は、ディーゼルエンジン排ガス中のHC、CO、微粒子物質を除去するとともにNO_x除去に対して、低温で高い活性を有し、高温耐久後も高い活性を維持する触媒を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、白金を担持した少なくともゼオライトを含有する耐火性無機酸化物に、さらに、ホウ素、カリウム、又は錫の少なくとも1種の元素を含有してなる化合物を添加してなる触媒により目的を達成し得ることを見出し本発明を完成させた。また、上記触媒にさらにロジウムを担持させることにより、高温耐久後のNO_x除去活性をより一層向上させることを見出した。

【0008】即ち、本発明は、(a)ホウ素、カリウム、又は錫の少なくとも1種の元素を含有してなる化合物、(b)白金、(c)少なくともゼオライトを含有してなる耐火性無機酸化物からなるディーゼルエンジン排ガス浄化用触媒に関する。また、本発明は前記触媒を用いたディーゼルエンジン排ガスの浄化方法に関する。

【0009】本発明の(a)成分である、ホウ素、カリウム、又は錫の少なくとも1種の元素を含有してなる化合物としては、酸化ホウ素、硫酸カリウム、ピロリン酸カリウム又は酸化錫が好ましい。また、本発明の(b)である白金としては、白金単独でもよいが、白金以外の他の元素又は化合物を含有してもよく、例えば、白金以外の貴金属元素を含有させることもできる。より好ましくは、ロジウムを含有した白金及びロウジウムからなる成分が挙げられる。本発明の(c)成分である、少なくともゼオライトを含有してなる耐火性無機酸化物としては、ゼオライトを単独で使用することもできるが、ゼオライト以外の耐火性無機酸化物、例えば、γ-アルミナなどを含有させてもよい。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明は、白金を担持した少なくともゼオライトを含有する耐火性無機酸化物に、さらに、ホウ素、カリウム、又は錫の少なくとも1種の元素を含有してなる化合物を添加してなる触媒を使用することを特徴とするものであり、本発明のホウ素、カリウム、又は錫の少なくとも1種の元素を含有してなる化合物としては、これらの元素を含有する種々のものを使用することもできるが、酸化ホウ素(B₂O₃)、硫酸カリウム(K₂SO₄)、ピロリン酸カリウム(K₄P₂O₇)および酸化錫(SnO₂)の少なくとも1種又はこれらの2種以上の使用が好ましい。これらの化合物を含有することによって、本発明の触媒は高温耐久後においても高い活性を維持することができる。

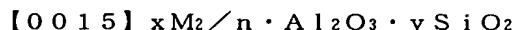
【0011】本発明のホウ素、カリウム、又は錫の少なくとも1種の元素を含有してなる化合物は、これらの化

合物の1種を単独で使用してもよいし、2種以上の化合物を混合して使用してもよい。これらの担持量は、完成触媒1リットル当り、好ましくは0.1~40g、さらに好ましくは0.5~20gである。担持量が0.1gより少ないと高温耐久後の活性が低く、40gより多いとゼオライトが有する活性点を減少させる。

【0012】本発明の触媒中の白金(Pt)は、NO_xを分解するとともに、ディーゼルエンジン排ガス中の他の有害物質である炭化水素(HC)、一酸化炭素(CO)、微粒子物質等を同時に分解除去するために有効である。すなわち、本発明の触媒は、HC、CO、微粒子物質等の除去に対しても有効な触媒であるとともに、従来の触媒に比較してNO_xの除去に対して高い活性を有する。白金の担持量は、必要な触媒活性が得られる限り如何なる量でもよいが、完成触媒1リットル当り、好ましくは0.01~5.0gであり、さらに好ましくは0.05~2.0gである。

【0013】本発明において、白金に加えてロジウム(Rh)を担持させることにより、高温耐久後のNO_x除去活性をより一層向上させることができる。ロジウムの担持量は、完成触媒1リットル当り、好ましくは0.01~2.0gであり、さらに好ましくは0.01~1.0gである。担持量が0.01gより少ないとロジウムを担持した効果が得られず、担持量が2.0gより多いと白金の表面を覆い易くなり触媒活性を低下させる。

【0014】本発明の触媒の担体としては、ゼオライトを単独で使用することもできるが、ゼオライトとゼオライト以外の耐火性無機酸化物を混合して使用することもできる。本発明のゼオライトとしては、種々のものを使用することができるが、次式の一般式で示されるゼオライトが好ましい。



(式中、Mはn価の金属を示し、nは金属Mの原子価を示し、x及びyは各成分のモル比を示す。)で表わされるアルミノケイ酸塩からなり、結晶性で3次元網目構造を有する。そして、x、yの値により結晶構造中の細孔径が異なり、多くの種類がある。本発明で使用される好ましいゼオライトは、特に限定されるものではないが、SiO₂/Al₂O₃モル比が20~300が好ましく、20~100がさらに好ましい。また、そのBET比表面積は200~600m²/gが好ましく、250~400m²/gがさらに好ましい。

【0016】本発明のゼオライト以外の耐火性無機酸化物としては、γ-アルミナ、δ-アルミナ、η-アルミナ、θ-アルミナ等の活性アルミナ、α-アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、あるいはこれらの複合酸化物又はこれらの混合物が挙げられる。これらの耐火性無機酸化物の中で、活性アルミナ、チタニア、ジルコニアが好ましく用いられ、活性アルミナがさらに好ましく

用いられる。これらの耐火性無機酸化物のBET比表面積は $5\sim 400\text{ m}^2/\text{g}$ が好ましく、 $20\sim 250\text{ m}^2/\text{g}$ がさらに好ましい。

【0017】ゼオライトの担持量は、特に制限されないが、完成触媒1リットル当り、好ましくは $25\sim 300\text{ g}$ であり、さらに好ましくは $50\sim 250\text{ g}$ である。また、ゼオライト以外の耐火性無機酸化物の担持量も特に制限されないが、完成触媒1リットル当り、好ましくは $2\sim 150\text{ g}$ であり、さらに好ましくは $5\sim 100\text{ g}$ である。

【0018】本発明の触媒は、好ましくは耐火性材料からなる支持体に担持させて使用される。本発明の触媒を担持して使用される耐火性材料からなる支持体としては、耐火性金属酸化物または耐火性金属からなる耐火性材料が好ましく、耐火性材料からなる支持体の形状としては種々の形状をとることができるが、例えば、ハニカム状、3次元網状あるいは発泡体などの形状が好ましい。これらの耐火性金属酸化物としては、コーゼライト、ムライト、 α -アルミナ、シリマナイト、珪酸マグネシウム、ジルコニア、ペントライト、スポジュメン、アルミノ珪酸塩等が挙げられる。また、耐火性金属としては、耐火性鉄基合金、耐火性ニッケル基合金、耐火性クロム基合金等が挙げられる。これらの支持体の中では、コーゼライトからなるハニカム状支持体が特に好ましく用いられる。

【0019】次に、触媒の製造方法について説明する。本発明の触媒の製造方法は特に限定されず、従来公知の方法が適用される。例えば、ホウ素、カリウム、又は錫の少なくとも1種の元素を含有してなる化合物又はその出発原料、好ましくは酸化ホウ素、若しくは、ピロリン酸カリウムのそれぞれの出発原料、硫酸カリウム、又は、酸化錫の1種以上と、白金の出発原料と、担体粉末、及び、純水をボールミルで混合、粉碎し、得られたスラリーを耐火性材料からなる支持体に被覆し、乾燥、焼成する方法が挙げられる。あるいは、先ず担体粉末の水性スラリーを得、これを耐火性材料からなる支持体に被覆し、乾燥、焼成し、次に、白金の出発原料等の担持成分の水性スラリーを該支持体に被覆し、乾燥、焼成する方法、あるいはまた、担体粉末と酸化ホウ素、ピロリン酸カリウムのそれぞれの出発原料、硫酸カリウム、酸化錫の1種以上の水性スラリーを支持体に被覆し、乾燥、焼成し、次に白金の出発原料の水溶液を該支持体中含浸させる方法、さらには、担体粉末と白金の出発原料のスラリーを支持体に被覆した後に酸化ホウ素、ピロリン酸カリウムのそれぞれの出発原料、硫酸カリウム、酸化錫の1種以上の水性スラリーを被覆するなど各種の方法が適用される。

【0020】酸化ホウ素の出発原料には通常、ホウ酸(H_3BO_3)をもちいる。また、ピロリン酸カリウムの出発原料には通常、リン酸二カリウム(K_2HPO_4)を用い

る。白金の出発原料に特に制約はなく、例えば、塩化白金酸、ジニトロジアミノ白金、塩化白金酸カリウム、塩化白金酸ナトリウム、水酸化白金酸アミン等従来より知られたものを用いることができる。ロジウムを含有させる場合は、上記の各種調製法のいずれかのスラリーにロジウムの出発原料を添加することができるが、白金の出発原料と同時に添加する調製法が好ましい。ロジウムの出発原料にも特に制約はなく、例えば、硝酸ロジウム、塩化ロジウム、酢酸ロジウム等を用いることができる。

【0021】また、必要に応じて、上記の触媒成分にさらに助触媒を添加することができる。助触媒としては、セリウム、ランタン、ジルコニウム、ネオジム、プロメチウム、サマリウム等の酸化物、これらの酸化物の混合物あるいはこれらの元素の複合酸化物が挙げられる。さらに、本触媒のスラリーにはバインダーを添加してもよい。バインダーとしては、アルミナ、シリカ、チタニア等の酸化物が挙げられる。次に、触媒が被覆された支持体を乾燥し、次いで焼成する。乾燥は通常 $100\sim 150^\circ\text{C}$ で $10\sim 30$ 分行う。焼成は、空气中 $300\sim 600^\circ\text{C}$ 、好ましくは $400\sim 550^\circ\text{C}$ で20分～2時間、好ましくは20～40分加熱する。

【0022】本発明は、本発明の触媒を使用することからなるディーゼルエンジンの排ガスの浄化方法を提供する。本発明のディーゼルエンジンの排ガスの浄化方法は、本発明の触媒を、ディーゼルエンジンの排ガス流路に設置して排ガスを触媒に接触させ、排ガス中のHC、CO、微粒子物質を分解除去するとともに、排ガス中のHCやSO_F（微粒子物質に含まれる有機溶媒に可溶性の有機物）を還元剤としてNO_xを分解除去することからなる。本発明のディーゼルエンジンの排ガスの浄化方法においては、本発明の触媒を単独で使用することもできるが、必要に応じて他の触媒を使用する浄化装置と組み合わせて排ガスの浄化を行うこともできる。触媒と接触する排ガスのガス空間速度には特に制限はないが、 $20,000\sim 200,000/\text{hr}$ が好ましく、 $20,000\sim 150,000/\text{hr}$ がさらに好ましい。また、NO_xの還元が起こるための排ガスの触媒入口温度は、 $100\sim 500^\circ\text{C}$ が好ましく、 $150\sim 350^\circ\text{C}$ がさらに好ましい。

【0023】NO_xの還元剤となる排ガス中のHCやSO_Fが不足しているため、十分なNO_x除去が得られない場合は、触媒と接触する前の排ガスに炭化水素(HC)などの還元剤を添加することができる。添加する還元剤としては軽油、灯油等が挙げられるが、添加装置の費用などを考慮するとディーゼルエンジンの燃料である軽油を用いるのが有利である。この場合、軽油を液状で添加してもよいが、噴霧状で添加するのが好ましい。

【0024】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものでは

ない。

【0025】実施例1

(1) BET比表面積が $400\text{m}^2/\text{g}$ の市販のゼオライト粉末($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比=50)1000gをミキサーに入れ、攪拌しながら、白金10gを含む水酸化白金酸アミン水溶液300mlを少量づつ滴下し、均一に分散させた。次に、20重量%の酢酸水溶液100mlを少量づつ滴下し、均一に分散させ、白金を含有するゼオライト粉末を調製した。

【0026】(2) (1)で得られた白金を含有するゼオライト粉末を乾燥重量にて950g、ホウ酸89g、90重量%の酢酸水溶液25ml及び脱イオン水800gをミルに入れ、混合粉碎して触媒のスラリーを得た。粉碎時間はスラリー中の粒子径の90%以上が $9.0\mu\text{m}$ 以下となるまでとした。このスラリーに、市販のコージュライト製ハニカム(400セル/ in^2)からくり貫かれた直径1インチ×長さ5インチのコアピースを浸漬し、引き上げた後、余分なスラリーを空気流で取り除いた。次に、 50°C で30分乾燥し、さらに、空气中 500°C で30分焼成し、触媒被覆ハニカム(A-1)を得た。この触媒被覆ハニカム(A-1)は、完成触媒1リットル当り、ゼオライトを100g、酸化ホウ素を5gおよび白金を1g含んでいた。

【0027】実施例2

実施例1(1)において、ゼオライト粉末1000gの代わりに、実施例1と同様のゼオライト粉末800g及びBET比表面積が $150\text{m}^2/\text{g}$ の市販の γ -アルミナ粉末200gの混合粉末を用いた以外は実施例1の

(1)及び(2)と同様にして、触媒被覆ハニカム(A-2)を得た。この触媒被覆ハニカム(A-2)は、完成触媒1リットル当り、ゼオライトを80g、 γ -アルミナを20g、酸化ホウ素を5gおよび白金を1g含んでいた。

【0028】実施例3

実施例2(2)において、白金を含有するゼオライトと γ -アルミナの混合粉末の乾燥重量950gを909gに、ホウ酸89gを161gにした以外は実施例2と同様にして触媒被覆ハニカム(A-3)を得た。この触媒被覆ハニカム(A-3)は、完成触媒1リットル当り、ゼオライトを80g、 γ -アルミナを20g、酸化ホウ素を10gおよび白金を1g含んでいた。

【0029】実施例4

実施例3において、白金を含有するゼオライトと γ -アルミナの混合粉末の乾燥重量950gを971gに、ホウ酸161gの代わりに硫酸カリウム29gにした以外は実施例3と同様にして、触媒被覆ハニカム(A-4)を得た。この触媒被覆ハニカム(A-4)は、完成触媒1リットル当り、ゼオライトを80g、 γ -アルミナを20g、硫酸カリウムを3gおよび白金を1g含んでいた。

【0030】実施例5

実施例2(2)において、ホウ酸89gの代わりに磷酸ニカリウム53gを用いた以外は実施例2と同様にして、触媒被覆ハニカム(A-5)を得た。この触媒被覆ハニカム(A-5)は、完成触媒1リットル当り、ゼオライトを80g、 γ -アルミナを20g、ピロ磷酸カリウムを5g及び白金を1g含んでいた。

【0031】実施例6

実施例2(2)において、ホウ酸89gの代わりに酸化錫50gを用いた以外は実施例2と同様にして、触媒被覆ハニカム(A-6)を得た。この触媒被覆ハニカム(A-6)は、完成触媒1リットル当り、ゼオライトを80g、 γ -アルミナを20g、酸化錫を5gおよび白金を1g含んでいた。

【0032】実施例7

実施例1(1)において、白金10gを含む水酸化白金酸アミン水溶液300mlを少量づつ滴下し、均一に分散させた後、さらに金属ロジウム1gを含む硝酸ロジウム水溶液30mlを少量づつ滴下し、均一に分散させた以外は実施例1と同様にして、触媒被覆ハニカム(A-7)を得た。この触媒被覆ハニカム(A-7)は、完成触媒1リットル当り、ゼオライトを100g、酸化ホウ素を5g、白金を1gおよびロジウムを0.1g含んでいた。

【0033】比較例1

実施例1において、ゼオライト粉末の代わりに、BET比表面積が $150\text{m}^2/\text{g}$ の市販の γ -アルミナ粉末を用いた以外は実施例1の(1)及び(2)と同様にして、触媒被覆ハニカム(B-1)を得た。この触媒被覆ハニカム(B-1)は、完成触媒1リットル当り、 γ -アルミナを100g、酸化ホウ素を5gおよび白金を1g含んでいた。

【0034】比較例2

比較例1において、 γ -アルミナ粉末の代わりに、BET比表面積が $80\text{m}^2/\text{g}$ の市販のチタニア粉末を用いた以外は比較例1と同様にして、触媒被覆ハニカム(B-2)を得た。この触媒被覆ハニカム(B-2)は、完成触媒1リットル当り、チタニアを100g、酸化ホウ素を5gおよび白金を1g含んでいた。

【0035】比較例3

実施例2(2)において、ホウ酸89gの代わりに酸化セリウム(CeO_2)50gを用いた以外は実施例2と同様にして、触媒被覆ハニカム(B-3)を得た。この触媒被覆ハニカム(B-3)は、完成触媒1リットル当り、ゼオライトを80g、 γ -アルミナを20g、酸化セリウムを5gおよび白金を1g含んでいた。

【0036】性能評価例1(初期活性)

実施例1~7、及び、比較例1~3の触媒被覆ハニカムを用いて、ディーゼルエンジン排ガス中の NO_x 、微粒子物質(PM)、SOF、HC、CO、 SO_2 について

の浄化、転化の初期活性を評価した。ディーゼルエンジンの排ガスを、ガス空間速度100,000/h rで流しながら、触媒被覆ハニカム入口温度を250℃に保持し、触媒被覆ハニカム入口側及び出口側で上記各成分の

濃度を測定し、それぞれの浄化率および転化率を求めた。結果を表1に示す。

【0037】

【表1】

表1 各触媒の初期の浄化活性

浄化率 触媒	NO _x 浄化率 (%)	PM 浄化率 (%)	SOF 浄化率 (%)	HC 浄化率 (%)	CO 浄化率 (%)	SO ₂ 転化率 (%)
A-1	41	45	47	80	100	0
A-2	34	42	45	83	100	0
A-3	32	37	42	80	100	0
A-4	36	44	48	84	100	0
A-5	39	47	53	85	100	0
A-6	36	45	50	85	100	0
A-7	42	43	45	79	100	0
B-1	15	20	23	90	100	15
B-2	17	25	30	74	100	3
B-3	39	40	43	86	100	0

【0038】性能評価例2（耐久後の活性）
実施例1～7、及び、比較例1～3の触媒被覆ハニカムについて、触媒被覆ハニカムの中心温度を700℃に保持して、水蒸気およびSO_xを含むディーゼルエンジン排ガスを、ガス空間速度100,000/h rで流しな

がら24時間の耐久試験を行った。耐久試験後の触媒被覆ハニカムについて、性能評価例1と同様の条件で各浄化率及び転化率を求めた。結果を表2に示す。

【0039】

【表2】

表2 高温耐久後における各触媒の浄化活性

浄化率 触媒	NO _x 浄化率 (%)	PM 浄化率 (%)	SOF 浄化率 (%)	HC 浄化率 (%)	CO 浄化率 (%)	SO ₂ 転化率 (%)
A-1	36	42	47	80	100	0
A-2	31	38	44	80	100	0
A-3	29	36	40	80	100	0
A-4	32	40	47	83	100	0
A-5	31	42	50	82	100	0
A-6	32	42	48	83	100	0
A-7	39	40	46	79	100	0
B-1	15	15	20	80	100	14
B-2	14	10	15	74	100	3
B-3	19	32	35	83	100	0

【0040】表1および表2より、本発明の触媒（A-1～A-7）は、NO_x除去に対して低温において高い活性を有するとともに、高温耐久後においても浄化率の低下が少なく、高い活性を維持することが示された。また、さらにロジウムを添加した本発明の触媒（A-7）

は、高温耐久後における浄化率の低下がより一層少ないことが分かる。さらに、微粒子物質、SOF、HC、CO、SO₂に対しても優れた活性を有することが示された。

【0041】

11

【発明の効果】本発明の触媒は、ディーゼルエンジン排ガス中の微粒子物質、炭化水素、一酸化炭素を良好に除去するとともに、NO_x除去に対して低温で高い活性を

12

有し、高温耐久後においても高い活性を維持するという優れた効果を有する。

10

20

30

40

50